

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3311306号

(P3311306)

(45) 発行日 平成14年 8 月 5 日 (2002. 8. 5)

(24) 登録日 平成14年 5 月 24 日 (2002. 5. 24)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/18

C 0 8 G 18/18

18/32

18/32

F

請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-339880

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(65) 公開番号 特開2000-159852 (P2000-159852A)

(43) 公開日 平成12年 6 月 13 日 (2000. 6. 13)

審査請求日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号

(72) 発明者 酒井 満

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 石川 篤

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 森井 正芳

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

審査官 佐藤 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

\* \* 【請求項 1】 式(II)：



(式中、p は 4 ～ 8 の整数を示す)

※は式(III)：

で表されるジメチルアミノアルキルアルコール及び/又※

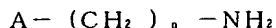


(式中、q は 2 ～ 3 の整数を示す)

★ 【請求項 2】 ジメチルアミノアルキルアルコールが、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノールである請求項 1 記載の製造法。

で表されるジメチルアミノアルコキシアルコール、及び第 1 アミノ基と第 1 ヒドロキシル基とを分子内に有する化合物を含有する触媒、発泡剤並びに整泡剤の存在下で、ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させるポリウレタンフォームの製造法。

【請求項 3】 第 1 アミノ基と第 1 ヒドロキシル基を分子内に有する化合物が、式 (I)：



〔式中、A は -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> 基 (R<sup>1</sup> は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、R<sup>2</sup> は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 基を示す) 又は -OH 基、n は 2 ～ 6 の整数を示す〕で表さ

れるものである請求項 1 又は 2 記載の製造法。

【請求項 4】 第 1 アミノ基と第 1 ヒドロキシル基とを分子内に有する化合物が、3-アミノプロパノール、2

ーヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、2ーヒドロキシエチルアミノエチルアミン及びNーメチルーNー(2ーヒドロキシエチル)ー1, 3ープロパンジアミンからなる群より選ばれた1種以上である請求項1ー3いずれか記載の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタンフォームの製造法に関する。更に詳しくは、建材、電気冷蔵庫、冷凍倉庫、浴槽等の断熱材、自動車用内装材等として好適に使用しうるポリウレタンフォームの製造法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、良好な断熱性を有することから、建材、電気冷蔵庫、冷凍倉庫、浴槽、パイプ等の断熱材として使用されている。

【0003】ポリウレタンフォームを例えば家屋やビル建材等の断熱材として使用する場合、ポリオールを主成分とする成分とポリイソシアネートを主成分とする成分とを混合し、スプレーマシン等により家屋やビル等の建設現場で壁面や天井等の目的の部位にスプレーし、発泡、硬化させる方法等により、ポリウレタンフォームが製造されている。

【0004】このようにポリウレタンフォームの成形を行った場合には、使用されている触媒が反応しないでポ



(式中、pは4～8の整数を示す)

※は式(III)：

で表されるジメチルアミノアルキルアルコール及び/又※



(式中、qは2～3の整数を示す)

で表されるジメチルアミノアルコキシアルコール(以下、RC化合物という)及び第1アミノ基と第1ヒドロキシル基とを分子内に有する化合物(以下、AH化合物という)を含有する触媒、発泡剤並びに整泡剤の存在下で、ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させるポリウレタンフォームの製造法に関する。

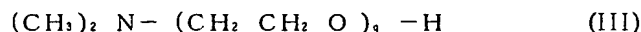
【0008】なお、本発明における第1ヒドロキシル基とは、少なくとも2個の水素原子を有する炭素原子に結合したヒドロキシル基のことを意味する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明においては、RC化合物及びAH化合物を用いる点に、1つの大きな特徴がある。RC化合物及びAH化合物を用いた場合には、冬期等のように気温が低い環境下であっても寸法安定性に優れたポリウレタンフォームを迅速に製造することができるといふ優れた効果が発現される。このように優れた効果が★



(式中、pは4～8の整数を示す)で表されるジメチル☆ ☆アミノアルキルアルコール、式(III)：



(式中、qは2～3の整数を示す)で表されるジメチル 50 アミノアルコキシアルコール等が挙げられ、これらは単

＊リウレタンフォーム中に残存するため、フォギング等が問題となっていたが、近年、かかるフォギング等の問題をほとんど生じないポリウレタン製造用触媒として、第3アミノ基とイソシアネートと反応するヒドロキシル基とを分子内に有する化合物が提案されている(特開昭62-115017号公報)。

【0005】しかしながら、ポリウレタンフォームを製造する際に、第3アミノ基とイソシアネートと反応するヒドロキシル基とを分子内に有する化合物を触媒として使用した場合、ポリウレタンフォームを製造する際に使用されるポリオール成分とイソシアネート成分との低温における反応性が低いため、製造に長時間を要し、特にスプレーにより発泡、硬化させた場合には液ダレ等の問題が発生し、また製造時のポリウレタンフォームの発熱が外気に奪われ、反応が進行しがたくなって圧縮強度が低下するため、低温における寸法安定性に劣るといふ欠点がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、気温が低い環境下であっても寸法安定性に優れたポリウレタンフォームを迅速に製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、式(II)：

30★発現される理由は、RC化合物とAH化合物との併用による相乗作用により、低温状態における反応性が向上し、かつ架橋密度が向上することにより低温における寸法安定性が向上することに基づくものと考えられる。

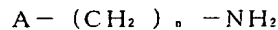
【0010】このように、RC化合物及びAH化合物が用いられていることにより、これらの優れた効果が発現されることから、冬期のように気温が低い環境下であっても、例えば、スプレーマシン等により、直接、家屋、ビル等の建設現場で壁面や天井等の目的の部位にスプレーし、発泡、硬化させて硬質ポリウレタンフォームを製造し、該硬質ポリウレタンフォームを建材等の断熱材として好適に使用することができる。さらに、半硬質ポリウレタンフォームに処方した場合には、該半硬質ポリウレタンフォームを例えばヘッドレスト等の自動車用内装材等として好適に使用することができる。

【0011】RC化合物の代表例としては、式(II)：

独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0012】ジメチルアミノアルキルアルコールとしては、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、8-ジメチルアミノ-1-オクタノール等が挙げられる。ジメチルアミノアルコキシアルコールとしては、ジメチルアミノエトキシエタノール、ジメチルアミノエトキシエトキシエタノール等が挙げられる。これらの中では、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノールは、触媒活性と臭気の観点から、好適に使用しうるものである。

【0013】なお、本発明の目的が阻害されない範囲内で、他の触媒を用いてもよい。該他のウレタン化触媒は、ポリウレタンフォームの製造時に、その内温が100～130℃程度となるので、その蒸発や揮散を抑制する観点から、沸点が130℃以上のものであることが好ましい。該他のウレタン化触媒としては、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、2-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、N-エチルモルホリン、N-(ジメチルアミノエチル)モルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン\*20



〔式中、Aは-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>基(R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、R<sup>2</sup>は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH基を示す)又は-OH基、nは2～6の整数を示す〕で表される化合物が挙げられる。

【0015】式(1)で表される化合物の中では、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン及びN-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1, 3-プロパンジアミンからなる群より選ばれた1種以上が反応性及び寸法安定性の観点から好適に使用しうるものである。

【0016】RC化合物/AH化合物〔重量比〕は、反応性の観点から、10/90以上、好ましくは20/80以上とすることが望ましく、また低温寸法安定性の観点から、90/10以下、好ましくは80/20以下とすることが望ましい。また、望ましい前記重量比の範囲は、10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20である。

【0017】RC化合物とAH化合物との合計量は、ポリオール成分とイソシアネート成分との反応性を高める観点及び低温における寸法安定性を向上させる観点から、ポリオール成分100重量部に対して、0.5重量部以上、好ましくは1重量部以上とすることが望ましく、またポリウレタンフォームの強度維持の観点から、ポリオール成分100重量部に対して、15重量部以下、好ましくは10重量部以下とすることが望ましい。また、望ましい前記合計量は、ポリオール成分100重量部に対して、0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部である。

\* ミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N', N'-トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、N, N', N''-トリリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン、N, N-ジメチルエタノールアミン等の3級アミン系触媒及びこれらの誘導体、これらとカルボン酸や炭酸等の酸との塩；有機スズ化合物に代表される有機金属化合物等が挙げられる。また、ポリウレタンフォームに難燃性を付与することを目的として、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等のカリウム塩に代表されるイソシアヌレート化触媒を併用してもよい。他のウレタン化触媒及びイソシアヌレート化触媒の使用量は、特に限定がなく、通常、本発明の目的が阻害されない範囲内で適宜調整すればよい。

【0014】AH化合物の代表例としては、式(1)：



【0018】ポリオール成分は、ポリウレタンフォームを製造する際に従来使用されているものであればよく、特に限定がない。該ポリオール成分としては、官能基の数が2～8であり、水酸基価が250～700であるポリオール等が挙げられる。

【0019】ポリオール成分としては、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール等の多価アルコールとを反応させて得られるポリエステルポリオール及びエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール等の2価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、シュクローズ、ソルビトール等の3価以上の多価アルコール；エチレンジアミン、トリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、イソホロンジアミン等の多価アミンにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加して得られたポリエーテルポリオール等が挙げられ、これらのポリオールは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0020】イソシアネート成分としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート等の芳

香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート；ウレタン結合、カルボジミド結合、ウレトイミン結合、アロファネート結合、ウレア結合、ビューレット結合、イソシアヌレート結合等の1種以上を含有する前記ポリイソシアネート変性物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0021】ポリオール成分とイソシアネート成分との割合は、通常、イソシアネートインデックスが95～300となるように調整することが好ましい。

【0022】発泡剤としては、水、イソペンタン、ノルマルペンタン、シクロペンタン等の低沸点炭化水素、窒素ガス、空気、二酸化炭素等のガス、HFC-141b、HFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFE-347等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0023】発泡剤の使用量は、その種類や目的とするポリウレタンフォームの密度によって異なるので一概には決定することができないため、これら発泡剤の種類等に応じて適宜調整することが望ましい。

【0024】整泡剤は、一般にポリウレタンフォームを製造する際に使用されているものであればよい。整泡剤としては、ジメチルポリシロキサン、ポリオキシアルキレン変性ジメチルポリシロキサン等のシリコン系界面活性剤、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、燐酸エステル塩、スルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤等が挙げられる。

【0025】整泡剤の使用量は、その種類や目的とするポリウレタンフォームの密度によって異なるので一概には決定することができないため、これら整泡剤の種類等に応じて適宜調整することが望ましい。

【0026】さらに、前記以外の任意の成分、例えば難燃剤、充填剤等の他の助剤を本発明の目的を妨げない範囲で使用することができる。

【0027】ポリウレタンフォームは、例えば、ポリオール成分と、発泡剤、触媒、整泡剤及び他の助剤を混合し、得られたポリオール混合物と、イソシアネート成分とを成形機等により、混合、攪拌し、成形型内に注入し、発泡させることにより、成形することができる。より具体的には、例えば、前記ポリオール混合物をタンク等を用いて、20℃程度に調温したのち、自動混合注入型発泡機、自動混合射出型発泡機等の発泡機を用いてイソシアネート成分と反応させることにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。

【0028】以上説明したように、RC化合物を含有する触媒及びAH化合物が用いられているので、冬期のように気温が低い環境下であっても、低温における寸法安

定性に優れたポリウレタンフォームを迅速に製造することができる。

【0029】したがって、本発明の製造法は、例えば、家屋やビル等の壁面や天井等の断熱材として直接、建設現場でポリウレタンフォームからなる断熱材を施工する際に好適に適用することができる。

【0030】また、製造されたポリウレタンフォームは、半硬質ポリウレタンフォームに処方した場合には、例えば、ヘッドレスト等のクッション材等にも好適に使用しうるものである。

【0031】

【実施例】実施例1～6及び比較例1～4

ポリオール成分〔シュクローズのプロピレンオキシド／エチレンオキシド付加物（住友バイエルウレタン（株）製、商品名：ポリオール0475）45重量%、トリレンジアミンのプロピレンオキシド／エチレンオキシド付加物（旭硝子（株）製、商品名：エクセノール455AR）45重量%及びグリセリンのプロピレンオキシド／エチレンオキシド付加物（三井化学（株）製、商品名：ポリオールMN-700）10重量%〕100重量部、整泡剤〔日本ユニカー（株）製、商品名：L-5340：シリコン系整泡剤〕1.5重量部、発泡剤として水0.5重量部及びHFC-141b 27.5重量部、並びに表1に示すRC化合物及びAH化合物をラボミキサーで混合して混合物（ポリオール混合物）を得た。

【0032】次に、得られたポリオール混合物と、イソシアネート成分〔住友バイエルウレタン（株）製、商品名：スミジュール44V20〕とをイソシアネートインデックスが105となるように5℃でラボミキサーで混合、攪拌し、得られた混合物250gを成型型〔内寸：150×150×300（高さ）mm〕内に注入し、硬質ポリウレタンフォームのフリーフォームを成形した。

【0033】なお、硬質ポリウレタンフォームを製造する際の反応性、得られた硬質ポリウレタンフォームのコア密度及び低温における寸法安定性（低温収縮率）を以下の方法に基づいて調べた。その結果を表1に示す。

【0034】A. 反応性

各実施例及び比較例で得られたポリオール混合物とイソシアネート成分との混合物40gを300ml容のポリカップに注入し、クリームタイム（以下、CTという）及びゲルタイム（以下、GTという）に到達するまでの時間を測定した。

【0035】B. 低温における寸法安定性

硬質ポリウレタンフォームのフリーフォームを1日間放置した後、そのコアの部分から、100×100×100mmの大きさの試験片を切り出した。

【0036】次に、この試験片を-5℃の恒温室内に入れ、24時間放置した後、試験片の発泡方向に対して垂直方向の寸法安定性を式：

10

20

30

40

50

〔寸法安定性 (%)〕 = 〔放置後の寸法 - 放置前の寸法〕 ÷ 〔放置前の寸法〕 × 100

にしたがって求めた。

【0037】 C. コア密度

前記「B. 低温における寸法安定性」を調べる際に作製\*

\*した試験片の重量を測定し、式：

〔コア密度〕 = 〔試験片の重量〕 ÷ 〔試験片の体積〕

にしたがって求めた。

【0038】

【表1】

実施 例 番号	触媒の組成(重量部)		反応性(sec)		寸法 安定性 (%)	コア 密度 (kg/m <sup>3</sup> )
	RC化合物	AH化合物	CT	GT		
1	ジメチルジエタノール (3.5)	2-ヒドロキシジメチルアミン (4.0)	12	57	-4.7	31.4
2	ジメチルジエタノール (3.0)	N-メチル-N-(2-ヒドロキシ)-1,3-プロパンジミン (4.0)	10	55	-5.3	30.8
3	6-ジメチル-1-ヘキサンール (3.5)	3-アミノプロpan-1-オール (4.0)	15	48	-3.1	31.5
4	6-ジメチル-1-ヘキサンール (3.5)	2-ヒドロキシジメチルアミン (4.0)	14	47	-2.8	31.3
5	6-ジメチル-1-ヘキサンール (3.0)	N-メチル-N-(2-ヒドロキシ)-1,3-プロパンジミン (4.0)	12	45	-1.4	31.9
6	6-ジメチル-1-ヘキサンール (3.0)	N-メチル-N-(2-ヒドロキシ)-1,3-プロパンジミン (8.0)	8	38	-0.8	32.1
比較例 1	ジメチルジエタノール (4.0)	————	17	64	-15.2	30.3
2	6-ジメチル-1-ヘキサンール (4.0)	————	19	53	-7.6	31.2
3	ジメチルジエタノール (3.5)	————	21	73	<-20	30.5
4	————	2-ヒドロキシジメチルアミン(4.0)	>60	>120	(成形不能)	

【0039】表1に示された結果から、実施例1～6によれば、低温で成形しているにもかかわらず、CT及びGTが短いことからポリウレタンフォームの製造時における反応性が良好であり、また寸法変化が小さいことから低温における寸法安定性に優れたポリウレタンフォーム※

※ムが得られることがわかる。

【0040】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、気温が低い環境下であっても寸法安定性に優れたポリウレタンフォームを迅速に製造するという優れた効果が奏される。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭60-65014 (JP, A)  
特開 昭62-115017 (JP, A)  
特開 昭56-143213 (JP, A)  
特開 昭57-158740 (JP, A)  
特開 昭62-514 (JP, A)  
特開 昭56-30423 (JP, A)  
特開 昭63-122724 (JP, A)  
特開 昭63-189417 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08G 18/00 - 18/87